

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ  
ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЗОЛОТОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ**

А.С. Гашевская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорошко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [Asg30@tpu.ru](mailto:Asg30@tpu.ru)**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
TYOLIC COMPOUNDS ON A GOLD-CARBON-CONTAINING ELECTRODE**

A.S. Gashevskaya

Scientific Supervisor: - PhD in Chemistry, assistant professor E.V. Dorozhko

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: [Asg30@tpu.ru](mailto:Asg30@tpu.ru)

**Abstract.** *The electrochemical behavior of biologically active thiol compounds on a gold-carbon-containing electrode in solutions was investigated in order to suggest their model behavior with respect to ROS. It was found that the recovered forms of glutathione and cysteine exhibit different electrochemical properties depending on the method of removal of oxygen. In the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , glutathione binds to the superoxide anion radical with the formation of disulfide and molecular oxygen. The disulfide form is reduced by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  to glutathione. This behavior is also characteristic of cysteine. In the presence of trace amounts of oxygen, if it is removed by bubbling with nitrogen, glutathione is oxidized by hydrogen peroxide to form a disulfide form. Disulfides of glutathione and cysteine are reduced on a gold-carbon-containing electrode at a potential of -1.0 V.*

**Введение.** Тиоловые соединения, как биологически активные вещества принимают непосредственное и многостороннее участие в биохимических процессах жизнедеятельности организма. Уникальная способность тиоловых соединений подвергаться окислительно-восстановительным реакциям имеет особую значимость. Возникающая при этом обратимая тиолдисульфидная система, функционирует как молекулярный механизм регуляции биохимических и физиологических процессов, способных динамично реагировать на внешнее воздействие, нарушение которой может вызвать раковые заболевания, болезнь Паркинсона, развитие других заболеваний в организме человека [1].

Использование метода вольтамперометрии позволяет получить ценную информацию о модельном электрохимическом поведении биологически-активных тиоловых соединений, таких как глутатион окисленный и восстановленный, цистеин, цистин в отношении активных форм кислорода (АФК), схожее с поведением в организме человека и животных. Кроме того, много работ посвящены модификации поверхности золотых электродов тиоловыми соединениями с получением самоорганизующихся слоев для последующей ковалентной кросс-сшивки биологических молекул в биосенсорных технологиях (антитела, ДНК, клетки, РНК, ферменты и др.) [1, 2]. При этом попытки зафиксировать прямые сигналы окисления тиоловых соединений на золотых электродах оказались затруднительными из-за перекрытия сигналов окисления оксида золота и окисления тиоловых соединений. На сегодняшний

день, для определения окисленных или восстановленных тиоловых соединений используются либо ртутные электроды, позволяющие определять тиолы, либо химически-модифицированные электроды, позволяющие косвенным способом определять тиоловые соединения. Кроме того, весьма противоречива информация об электродном поведении биологически-активных тиоловых соединений в отношении АКФ, следам перекиси и способу удаления кислорода в реакционной среде [2].

В данной работе в качестве объектов исследования использовались тиоловые соединения, обладающие антиоксидантными свойствами: окисленный и восстановленный глутатион, цистеин, цистин (окисленный цистеин).

Глутатион и цистеин являются перспективными веществами для тиолирования золотых или золотоуглеродсодержащих электродов. Эти соединения содержат  $-SH$  сульфидную группу, за счет которой происходит хемосорбция тиоловых соединений на золотой поверхности электродов. С другой стороны, у данных соединений существуют  $-NH_2$  и  $-COOH$  группы, что делает данные тиоловые соединения универсальными в отношении подбора условий и реагентов для последующей кросс-сшивки биомолекул [2, 3].

В работе исследовано электрохимическое поведение восстановленного и окисленного глутатиона, цистина и цистеина на золотоуглеродсодержащем электроде с целью предположения их модельного поведения в отношении АКФ и как перспективных тиолирующих веществ в разработке биосенсоров.

**Материалы и методы исследования.** Для исследования электрохимических свойств тиоловых соединений использовались следующие реактивы: серная кислота  $H_2SO_4$  (Гост 4204-77, х.ч.), сульфит натрия  $Na_2SO_3$  (Гост 5644-75, х.ч.), спирт этиловый очищенный 96%  $C_2H_5OH$  (ГОСТ Р 51723-2001, х.ч.), боратный буферный раствор pH 9,18 (фиксанал для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии), хлорид калия KCl (Гост 4568-95, х.ч.).

Все необходимые эксперименты проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab (производство НПП «Томьяналит» г. Томск), в режиме дифференцирования вольтамперной кривой.

В качестве индикаторного электрода использовался золотоуглеродсодержащий электрод. На углеродсодержащий электрод ( $S=0.5\text{ см}^2$ ) электрохимическим способом были нанесены частицы золота из стандартного раствора  $HAuCl_4$  100 мг/л. Золото наносилось транзитом при скорости изменения потенциала 5 мВ/с, в диапазоне потенциалов от -0.1 В до +0.05 В. Выбор электродов с обновляемой поверхностью обуславливается возможностью нанесения разного количества частиц золота на поверхность, а также возможностью обновить поверхность. Наночастицы золота часто используются в производстве сенсоров и биосенсоров из-за своей химической стойкости к большинству реагентов, высокой скорости переноса электрона в гетерогенных реакциях, каталитической активности, более широкой области рабочих потенциалов по сравнению с платиной и способности к образованию самоорганизующихся монослоев. Особый интерес представляют электроды, модифицированные наночастицами золота, которые имеют характеристики, желательные для электрохимических сенсоров и присущие микроэлектродным ансамблям: ускоренный массоперенос аналита к поверхности; высокое отношение сигнал-помеха, слабая чувствительность к омическому падению напряжения и возможность работы в сильно разбавленных растворах электролитов и неэлектролитов [3].

Удаление кислорода проводили двумя способами: внесением в ячейку ( $V=10\text{ дм}^3$ ) 0.25 мл раствора  $Na_2SO_3$  (2 моль/дм<sup>3</sup>) и барботированием азотом в течение 600 сек.

В качестве фонового электролита использовался боратный буфер с  $\text{pH}=9.18$ , т.к.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  удаляет кислород только в щелочной среде. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды.

**Результаты.** С помощью циклической вольтамперометрии были получены электрохимические сигналы глутатиона (GSH), цистеина и цистина на золотоуглеродсодержащих электродах, введение веществ в объем, при удалении кислорода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2 М) и барботированием азотом.

Наблюдается, что при введении исследуемых веществ в ячейку, увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале  $-0,6$  В, с увеличением времени эксперимента, а также наблюдается аналитические сигналы при потенциалах  $= -1,0$  В для глутатиона,  $-1,1$  В для цистеина и  $-1,0$  В для цистина при удалении кислорода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (2 М).

Важно отметить, что при удалении кислорода барботированием ячейки азотом ни в катодной, ни в анодной областях аналитических сигналов не наблюдалось. Дальнейшие исследования электрохимических свойств тиоловых соединений проводились только в катодной области.

Следует отметить, в данных электродных процессах очевидна роль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Согласно литературным данным  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , являясь сильным восстановителем, разрывает дисульфидные связи окисленного глутатиона с формированием восстановленного глутатиона по уравнению (1).



Очевидно, что в избытке  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  происходит постоянное высвобождение глутатиона, пока не израсходуется весь  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , что объясняет постоянный рост тока восстановления кислорода от времени эксперимента (7 минут) при потенциале  $E=-0.45$  В.

Кроме того, замечено совершенно иная картинка катодных вольтамперограмм тиоловых соединений при удалении кислорода барботированием ячейки азотом. Наблюдается большой аналитический сигнал при потенциале  $-1.0$  В, увеличивающейся с введением концентрации глутатиона в электрохимическую ячейку, с последующим смещением потенциала в более электроотрицательную область  $-1.2$  В.

При удалении кислорода барботированием азотом остатки кислорода остаются в растворе. На основании литературных данных, это существенно влияет на электрохимическое поведение тиоловых соединений, на примере глутатиона.

Схожее глутатиону электрохимическое поведение было отмечено для других тиоловых соединений на золотоуглеродсодержащем электроде.

**Заключение.** Таким образом, в работе исследовано электрохимическое поведение окисленных и восстановленных форм биологически-активных тиоловых соединений на золотоуглеродсодержащем электроде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalaiyarasan G., Narendra Kumar A. V., Sivakumar C., Joseph J.. *Electrochem. Commun.* 2015. - V 56. P. 29-33
2. Harfield C., Batchelor-McAuley C., Compton R.G.. *Analyst.* 2012. - V. 137. P. 2285–2296.
3. Navrot N., Rouhier N., Gelhaye E., Jacquot J.-P.. *Physiol. Plant.* 2007. - V. 129. P. 185–195.